

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI05/050093

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI
Number: 20040428
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

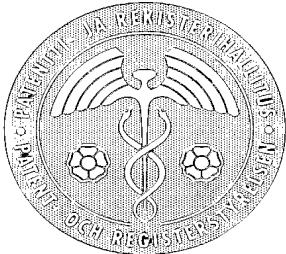
Date of receipt at the International Bureau: 07 June 2005 (07.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

Helsinki 24.5.2005

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N THakija
ApplicantM-real Oyj
EspooPatentihakemus nro
Patent application no

20040428

Tekemispäivä
Filing date

19.03.2004

Kansainvälinen luokka
International class

D21H

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Betuliinin käyttö paperin ja kartongin täyteaineena"

Tätten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings, originally filed with the Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1142/2004 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1142/2004 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

| | | | | | |
|---------|----------------------------|------------|------------------|----------|-------------------|
| Osoite: | Arkadiankatu 6 A | Puhelin: | 09 6939 500 | Telefax: | 09 6939 5328 |
| | P.O.Box 1160 | Telephone: | + 358 9 6939 500 | Telefax: | + 358 9 6939 5328 |
| | FI-00101 Helsinki, FINLAND | | | | |

L 3

BETULIININ KÄYTTÖ PAPERIN JA KARTONGIN TÄYTEAINEENA

Keksinnön ala

5 Esillä oleva keksintö kohdistuu betuliinin käyttöön paperin ja kartongin täyteaineena, menetelmään paperin ja kartongin valmistamiseksi, jossa menetelmässä käytetään betuliinia täyteaineena, ja paperiin sekä kartonkiin, jotka käsittävät täyteaineena betuliinia.

10 **Tekniikan taso**

Pääasiassa epäorgaanisia täyteaineita kuten kaoliineja, talkkia, silikaa, silikaatteja, titaanidioksidia ja kalsiumkarbonaatteja käytetään paperin ja kartongin täyteaineina ja lisäksi jonkin verran orgaanisia polymeeripigmenttejä käsittäviä täyteaineita, jotka voivat myös olla onttoja. Näitä ovat esimerkiksi ureaformaldehydihartseihin perustuvat polymeeripigmentit.

15 Täyteaineen toivotaan alentavan paperin valonsirontakerrointa ja vетоindeksiä mahdollisimman vähän. Tavallisimmin käytetyistä epäorgaanisista täyteaineista hinnaltaan kalliilla titaanidioksidilla on erinomainen valonsirontakerroin.

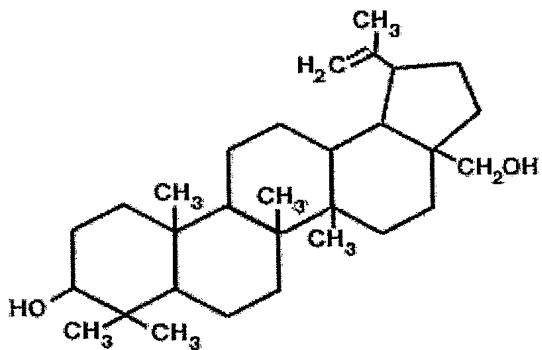
20 EU-alueella on suunnitteilla tulevaisuudessa kompostoitavan materiaalin viennin kieltyminen kaatopaikalle. Tällöin kompostoitavan materiaalin mahdollisesti ai-
25 noaksi taloudellisesti realistiksi hävitysvaihtoehdoksi jää sen polttaminen. Epä-
orgaaniset pigmentit eivät pala ja niistä jää tuhkajäämiä jätteeksi, sen sijaan or-
gaaniset yhdisteet voidaan hävittää polttamalla, eikä niistä jää jätteitä. Lisäksi EU-
alueelle on asetettu tavoitteita bioenergian osuudelle kokonaisenergian tuotannosta
vuoteen 2010 mennessä, joten palavat orgaaniset pigmentit ovat tässäkin suh-
teessa toivottavia.

30

Vuosittain syntyy kemiallisen metsäteollisuuden ja sahateollisuuden yhteydessä suuria määriä koivunkuorijätettä, joka hävitetään pääasiallisesti polttamalla. Koivunkuoreessa esiintyy betuliinia, ja koivun ulkokuoreessa eli tuohessa sitä on noin 20 – 40 %. Betuliinia voidaan eristää koivun kuten Skandinaviassa yleisen koivaljin *Betula verrucosa* ulkokuoresta esimerkiksi uuttamalla orgaanisilla liuottimilla sinänsä tunnetuilla menetelmillä.

Rakenteeltaan betuliini on pentasyklinen triterpeenialkoholi, joka tunnetaan myös triviaalnimellä betulinoli ja systemaattisella nimellä lup-20(29)-eeni-3,28-dioli.

10 Betuliinin rakenne on esitettä seuraavassa kaavassa I.



I

15 Betuliini on tiheydeltään alhainen, valkoinen kiteinen jauhe, joka on luonnetaltaan voimakkaasti hydrofobinen eikä juurikaan liukene veteen.

Betuliinin käyttöä paperiteollisuudessa on tutkittu jonkin verran, lähinnä sen vai-
kutusta paperin kellertymiseen sekä massan jälkikellertymiseen ja hajuun. Paten-
tissa FI 10402 esitetään betuliinin käyttö paperin ja kartongin pääällystyspigment-
tinä joko yksinään tai yhdessä muiden pigmenttien kanssa. Betuliinista valmistet-
tiin pääällystyspasta liettämällä se vastaavalla tavalla kuin talkki tavanomaisten
apuaineiden avulla veteen ja liete stabiloitiin stabilointiaineen avulla. Näin saa-
dusta lietteestä valmistettiin pääällystyspastoja alalla tunnettujen apuaineiden kans-
sa joko muiden pääällystyspigmenttien, kuten kaoliinin, kalsiumkarbonaatin tai

talkin kanssa tai ilman niitä. Betuliinia sisältävän päälystyspastan avulla voitiin valmistaa päälystettyjä pohjapapereita, joilla oli parantunut valonsironta, koska betuliinin rakenteessa on mm. optisten kirkasteiden kantaja-aineille välttämättömiä hydroksyyliryhmää.

5

Ylläesitetyn perusteella voidaan havaita, että on olemassa tarve papereille ja kartongeille, joiden raaka-aineet ovat palavia ja jotka ominaisuuksiltaan vastaavat kuitenkin perinteisillä täyteaineilla valmistettuja papereita ja kartonkeja, ja menetelmälle, jolla voidaan valmistaa mainittuja papereita ja kartonkeja.

10

Keksinnön kohde

Keksinnön kohteena on betuliinin käyttö paperin ja kartongin täyteaineena.

15 Keksinnön kohteena on myös menetelmä paperin ja kartongin valmistamiseksi, jossa menetelmässä käytetään betuliinia täyteaineena.

Lisäksi keksinnön koteen on paperi tai kartonki, joka käsittää täyteaineena betuliinia.

20

Keksinnön mukaiselle betuliinin käytölle paperin ja kartongin valmistuksessa, menetelmälle paperin ja kartongin valmistamiseksi sekä paperille tai kartongille, joka sisältää täyteaineena betuliinia, tunnusomaiset piirteet on esitetty patenttivaatimuksissa.

25

Keksinnön lyhyt kuvaus

Yllättäen havaittiin, että tekniikan tasosta tunnettujen ratkaisujen ongelmat ja puutteet voidaan ratkaista tai ainakin pääosin välttää, kun betuliinia käytetään paperin tai kartongin täyteaineena. Betuliinia lisätään paperin tai kartongin valmistuksen yhteydessä massaan, edullisesti retentioaineiden lisäyksen jälkeen, veteen

liettynä eli vesilietteenä, jonka betuliinipitoisuus on edullisesti enintään 60 p-%, erityisen edullisesti 5 – 35 p-%. Näin voidaan saada paperia ja kartonkia, jotka voidaan polttaa ja jotka ominaisuuksiltaan vastaavat kuitenkin perinteisillä täyteaineilla valmistettuja papereita ja kartonkeja.

5

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Esillä olevan keksinnön mukaisesti betuliinia voidaan käyttää paperin ja kartongin, erityisesti päälystämättömän paperin ja kartongin täyteaineena, edullisesti yksin, mutta myös yhdessä tunnettujen epäorgaanisten ja/tai orgaanisten täyteaineiden kanssa. Betuliinista valmistetaan vesipitoinen liete, joka lisätään paperin tai kartongin valmistuksen yhteydessä massaan retentioaineiden lisäyksen jälkeen. Edullisesti betuliinia dispergoidaan enintään 60 p-%, erityisen edullisesti 5 – 35 p-% veteen apuaineen/apuaineiden kanssa. Apuaineina voidaan käyttää yhtä tai useampia tavanomaisia hydrofobisten yhdisteiden dispergoinnissa käytettäviä apuaineita. Edullisesti apuaineet valitaan dispergointiaineiden, pinta-aktiivisten aineiden ja stabilointiaineiden, jotka stabiloivat dispersiota ja estävät aggregaattien muodostusta, joukosta.

Dispergointiainetta voidaan käyttää 0 – 1 p-%, edullisesti 0,01 – 0,4 p-%, pinta-aktiivista ainetta 0 – 6 p-%, edullisesti 2,5 – 5 p-%, ja stabilointiainetta 0 – 1 p-%, edullisesti 0,1 – 0,3 p-%. Sopivia dispergointiaineita ovat mm hydrofilisille täyteaineille soveltuvat dispergointiaineet kuten akryylihapon polymeerien suolat, sopivia pinta-aktiivisia aineita ovat esimerkiksi polyetyleeniglykolit ovat ja sopivia stabilointiaineita ovat mm polyvinyylialkoholit. Painoprosentit lasketaan lietteestä.

Tarvittaessa lietten pH säädetään emäksen avulla arvoon vähintään 8,5, edullisesti alueelle 8,5 - 10. Sopivia emäksiä ovat esimerkiksi epäorgaaniset emäkset kuten NaOH, KOH ja vastaavat.

Betuliinia käytetään edullisesti hienojakoisen jauheena, jonka keskimääräinen partikkelikoko on enintään 30 μm , edullisesti 0,3 – 10 μm ja erityisen edullisesti 0,5 – 2,5 μm . Oheisessa kuviossa 1 on esitetty SEM-kuva jauhetuista betuliinipartikkeleista.

5

Betuliini voi olla koivusta valmistettua betuliinia, joka on koivun kuoresta sellutehtaiden yhteydessä syntyvästä kuorijätteestä tai sahateollisuuden kuorijätteestä esimerkiksi uuttamalla eristettyä betuliinia, tai synteettisesti valmistettua betuliinia. Edullisesti käytetään betuliinia, jonka puhtaus on vähintään 85 p-%, edullisesti vähintään 95 p-% .

10

Keksinnön mukainen menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi käsitteää vaiheet, jossa valmistetaan vesipitoinen liete, joka sisältää edullisesti enintään 60 p-%, erityisen edullisesti 5 – 35 p-% hienojakoista betuliinia, joka tarvittaessa saatetaan haluttuun partikkelikokoon esimerkiksi jauhamalla, ja liete lisätään paperin- tai kartonginvalmistuksessa käytettyyn massaseokseen, edullisesti hienopaperimassaseokseen ja edullisesti retentioaineiden lisäyksen jälkeen. Sitten vesi poistetaan rainalta ja paperi tai kartonki kuivataan ja kalanteroidaan tarpeen mukaan eli paperin tai kartongin valmistusta jatketaan alan ammattimiehelle itsestään selvään tavanomaiseen tapaan.

15

20

25

Paperin- tai kartonginvalmistuksessa käytetty massaseos käsitteää kemiallista sellua tai mekaanista massaa tai niiden seosta, edullisesti hienopaperimassaseosta, joka sisältää sekä havu- että lehtipuumassoja. Massaseoksia voidaan vapaasti yhdistellä riippuen valmistettavasta tuotteesta.

Keksinnön mukainen paperi tai kartonki käsitteää betuliinia täyteaineena, ja betuliinin määrä paperissa tai kartongissa vaihtelee välillä 0,1 - 60 p-%, edullisesti 5 – 35 p-%.

30

Betuliinia voidaan käyttää täyteaineena hienopapereissa, kemiallisia selluja ja mekaanista massaa sisältävissä papereissa, päälystämättömissä ja päälystetyissä hienopapereissa, päälystetyissä mekaanista massaa sisältävissä papereissa sekä lisäksi kartongin pintakerroksessa esimerkiksi taivekartongissa ja lainerikartongissa. Edullisesti betuliinia käytetään hienopapereissa, joissa perinteisesti käytetään tällä hetkellä runsaasti epäorganista täyteainetta.

Esillä olevalla keksinnöllä on huomattavia etuja tekniikan tasoon nähdien. Betuliini retentoituu selkeästi helpommin kuin perinteiset epäorganiset täyteaineet. Betuliinin hyvän retentoitumisen seurausena kiertoveden laatu paranee ja saadaan puhtaampaa kiertovettä, jolloin fiksatiiveja ja retentioaineitakin tarvitaan vähemmän. Kun retentioaineita voidaan vähentää, formaatio taas paranee. Lisäksi esimerkeistä voidaan havaita, että papereilla, joissa täyteaineena on käytetty betuliinia, vetoindeksin ja valonsironnan yhdistelmä on selvästi parantunut, vetoindeksiä voidaan kasvattaa saostettuun kalsiumkarbonaattiin verrattuna noin 40 % sitten, ettei valonsirontakerroin alene. Tätä havainnollistetaan oheisessa kuviossa 2. Paperin ja kartongin palstautumislukuus, jota kuvataan Scott bond- arvona, paranee myös jonkin verran.

Verrattuna tunnettuun korkean bulkin antavaan saostettuun kalsiumkarbonaatti (PCC) täyteaineeseen yllättäen betuliinilla aikaansaadaan korkea bulkki, mutta alhainen huokoisuus. Alhaisesta huokoisuudesta johtuen tuloksena saadaan päälystystä varten tiivis paperi, jolla on hyvä pinta, ja sen seurausena paperin päälystysvaiheessa tarvitaan selvästi vähemmän päälystyspastaa hyvän peittokyvyn aikaansaamiseksi. Lisäksi betuliini estää massan kellertymistä, joka käy ilmi esimerkin 3 tuloksista.

Koska betuliinin tiheys on alhainen, se on kevyttä ainetta, kun taas perinteisesti epäorganiset pigmentit ovat raskaita aineita, joiden logistiikkakustannukset ovat selkeästi suuremmat kuin kevyiden. Kevyttä betuliinia käytäen voidaan valmistaa kevyempää paino- ja aikakausilehtipaperia, jolloin postituskustannukset ja muut

logistiikkakustannukset sekä jätekustannukset ovat alhaisemmat, ja syntyy vähemmän ympäristöä kuormittavaa jätettä.

Epäorgaaniset pigmentit eivät ole uusiutuvia luonnonvaroja kuten betuliini. Betuliini on orgaaninen yhdiste, jolla on hyvä lämpöarvo poltettaessa eikä se muodosta tuhkaa. Edelleen betuliinilla on antiviraalisia, antifungaalisia ja antimikroisia vaikutuksia, joiden ansiosta voidaan myös vähentää antimikrobisten aineiden käyttöä paperin ja kartongin valmistuksen yhteydessä, joka taas selkeästi vähentää mainittujen aineiden aiheuttamaa ympäristökuormitusta.

10

Keksintöä havainnollistetaan seuraavien esimerkkien avulla, joihin keksinnön piiriä ei kuitenkaan ole tarkoitus rajoittaa.

Esimerkit

15

Esimerkki 1

Betuliinin dispergointi lietteeksi.

20

Betuliini jauhettiin hienojakoiseksi jauheeksi, jonka keskimääräinen partikelikoko oli noin 1 µm. Kuviossa 1 on esitetty jauhetun betuliinin SEM-kuva. Tämän jälkeen 0,15 paino-osaa dispergointiainetta (Fennodispo A41), 3,5 paino-osaa pinta-aktiivista ainetta (Lutesol T07) ja 0,02 paino-osaa 10 %:sta NaOH-liuosta lisättiin veteen, sekoitettiin ja näin saatuun seokseen lisättiin 100 paino-osaa jauhettua betuliinia ja 0,15 paino-osaa stabilointiainetta (Celvol 103). Tämän jälkeen seosta lietettiin 40 minuuttia Diaf-dispergaattorilla.

25

Esimerkki 2

Betuliinia sisältävien arkkien valmistus ja testaus

30

Arkkien valmistukseen käytettiin koivu SR 21 sellua 70 p-% ja havu SR 27 sellua 30 p-%. Massaseokseen lisättiin 0,3 mg/g massan abs. kuivapaino Percol 47 reten-

tioainetta ja esimerkissä 1 valmistettua betuliinidispersiota 5 –30 p-%. Näin saadusta massasta valmistettiin normaaleja 60 g/m² laboratorioarkkeja, jotka puristettiin tavanomaiseen tapaan, kuivattiin ja testattiin.

5 Arkit uutettiin asetonilla ja betuliinin määärä määritettiin kaasukromatografisesti sisäisen standardin avulla. Betuliini retentoitui melko hyvin ja täyteaineepitoisuukseen saatiin 10 % ja 20 %. Vertailuarkissa 1 ei ollut lainkaan täyteainetta, muissa vertailuarkeissa käytettiin skalenoedristä saostettua kalsiumkarbonaattia (PCC). PCC:n retentio oli heikompi ja parhaimmillaan täyteaineepitoisuukseen saatiin 8 %

10 ja 3 %. Verrattaessa 10 %:n betuliiniarkkeja ja 8 %:n PCC-arkkeja voitiin todeta, että betuliinilla saatiin paremmat lujuustulokset ja etenkin vетоindeksi oli selkeästi parempi. Lisäksi betuliinilla huokoisuus oli vertailuainetta parempi. Tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa 1 ja 2, vетоindeksi on esitetty valonsirontakertoimen funktiona oheisessa kuviossa 2.

15

Taulukko 1

| Näyte | Neliöpaino g/m ² | Paksuus μm | Bulkki cm ³ /kg | Vetoind. kNm/kg | Palstautumi- lujuus/Scott blond J/m ² | Huokoisuus ml/min |
|------------------|--------------------------------|---------------|-------------------------------|--------------------|--|----------------------|
| Vertailu 1 | 59,5 | 76 | 1,27 | 49,0 | 450 | 470 |
| Betuliini 10% | 64,8 | 107 | 1,64 | 71,5 | 300 | 950 |
| Betuliini 20% | 72,5 | 135 | 1,86 | 28,8 | 130 | 1350 |
| PCC 3% | 57,2 | 77 | 1,34 | 57,5 | 415 | 790 |
| PCC 8% | 59,1 | 82 | 1,39 | 52,0 | 285 | 1030 |

Taulukko 2

| Näyte | Neliöpaino g/m ² | Opasiteetti % | Valonsirontakerroin m ² /kg |
|------------------|--------------------------------|------------------|---|
| Vertailu 1 | 59,5 | 63,8 | 24,8 |
| Betuliini 10% | 64,8 | 77,1 | 37,6 |
| Betuliini 20% | 72,3 | 86,2 | 53,5 |
| PCC 3% | 57,2 | 68,3 | 31,0 |
| PCC 8% | 59,1 | 73,3 | 37,9 |

Esimerkki 3

5 Betuliinia sisältävien arkkien valmistus ja testaus

10 ja 20 p-% betuliinia sisältävästä kemiallisesta massasta, joka 70 p-% koivua ja 30 p-% mäntyä, valmistettiin 60 g/m² laboratorioarkkeja ja vertailuna 3 ja 8 p-% PCC-täyteainetta (Alcabar LO) sisältäviä arkkeja vastaavasti.

10

ISO-kirkkaustestin sekä absorptiokerroin-testin tulokset on esitetty kuvioissa 3-4. Betuliinia sisältävät arkit kellertyivät selvästi hitaammin kuin PCC-täyteainetta sisältävät arkit, lisäksi betuliinia sisältävät arkit vaalenivat valon vaikutuksesta tehokkaammin kuin muut arkit. Optisilta ominaisuuksiltaan betuliinia sisältävät arkit vastasivat PCC-täyteainetta sisältäviä arkkeja.

15

L Y

Patenttivaatimuksset

1. Betuliinin käyttö paperin tai kartongin täyteaineena.
- 5 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että betuliinia lisätään paperin tai kartongin valmistuksen yhteydessä massan joukkoon.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että betuliinia käytetään yhdessä orgaanisten ja/tai epäorgaanisten täyteaineiden kanssa.
- 15 4. Menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että betuliinista valmistetaan vesipitoinen liete, joka lisätään paperin tai kartongin valmistuksen yhteydessä massan joukkoon, jonka jälkeen vesi poistetaan rainalta ja paperin tai kartongin valmistetusta jatketaan tavanomaiseen tapaan.
- 20 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että betuliini dispergoidaan veteen apuaineen tai apuaineiden kanssa, jotka valitaan dispergointiaineiden, pinta-aktiivisten aineiden ja stabilointiaineiden joukosta.
- 25 6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että betuliinia sisältävä vesipitoista liettä lisätään paperin tai kartongin valmistuksen yhteydessä massan joukkoon retentioaineiden lisäysken jälkeen.
- 30 7. Jonkin patenttivaatimuksen 4 – 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesipitoinen liete sisältää enintään 60 p-% betuliinia.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 4 – 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesipitoinen liete sisältää 5 – 35 p-% hienojakoista betuliinia.
9. Jonkin patenttivaatimuksen 4 – 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesipitoinen liete sisältää betuliinia, jonka keskimääräinen partikkellikoko on enintään $30 \mu\text{m}$.
10. Jonkin patenttivaatimuksen 4 – 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesipitoinen liete sisältää betuliinia, jonka keskimääräinen partikkellikoko on $0,3 - 10 \mu\text{m}$.
11. Jonkin patenttivaatimuksen 4 – 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesipitoinen liete sisältää betuliinia, jonka keskimääräinen partikkellikoko on $0,5 - 2,5 \mu\text{m}$.
12. Paperi tai kartonki, **tunnettu** siitä, että se sisältää täyteaineena betuliinia.
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen paperi tai kartonki, **tunnettu** siitä, että se sisältää täyteaineena betuliinia yhdessä epäorgaanisten ja/tai orgaanisten täyteaineiden kanssa.

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohtena on betuliinin käyttö paperin tai kartongin täyteaineena sekä menetelmä paperin tai kartongin valmistamiseksi. Keksinnön mukaisesti betuliinista valmistetaan vesipitoinen liete, joka lisätään paperin tai kartongin valmistuksen yhteydessä massan joukkoon, jonka jälkeen vesi poistetaan rainalta ja paperin tai kartongin valmistetusta jatketaan tavanomaiseen tapaan.

1/3

L6

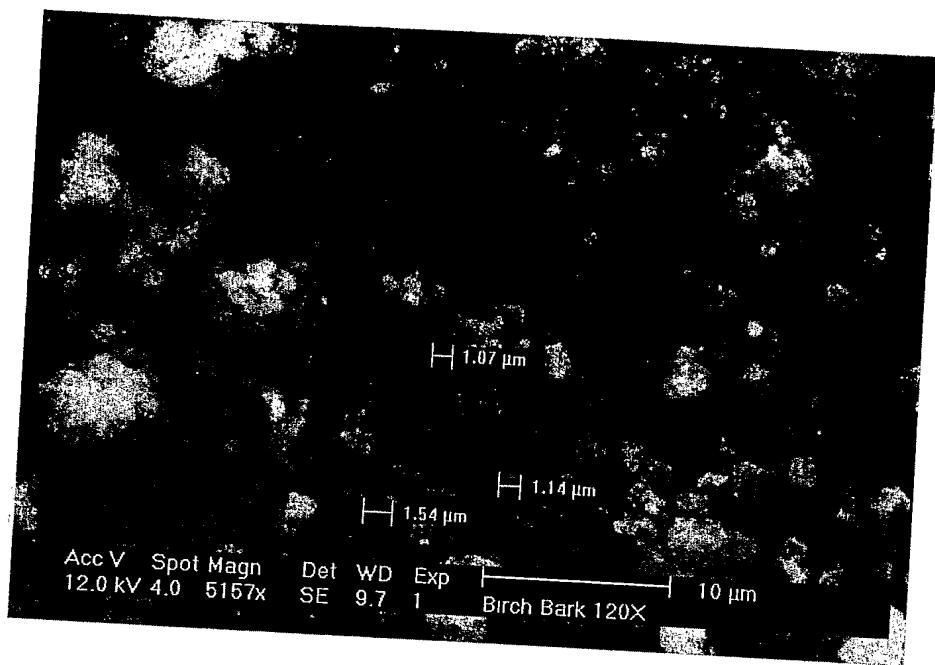


Fig. 1

2 / 3

L6

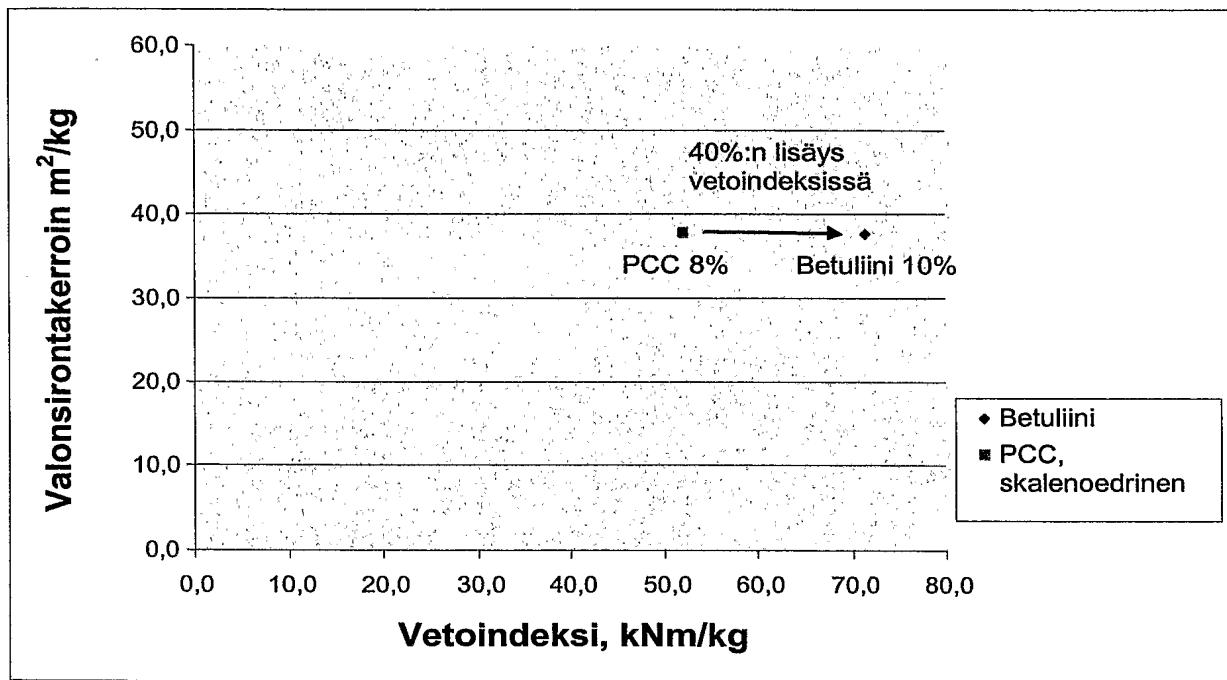


Fig. 2

3 / 3

L6

ISO kirkkaus: 0-48 tuntia

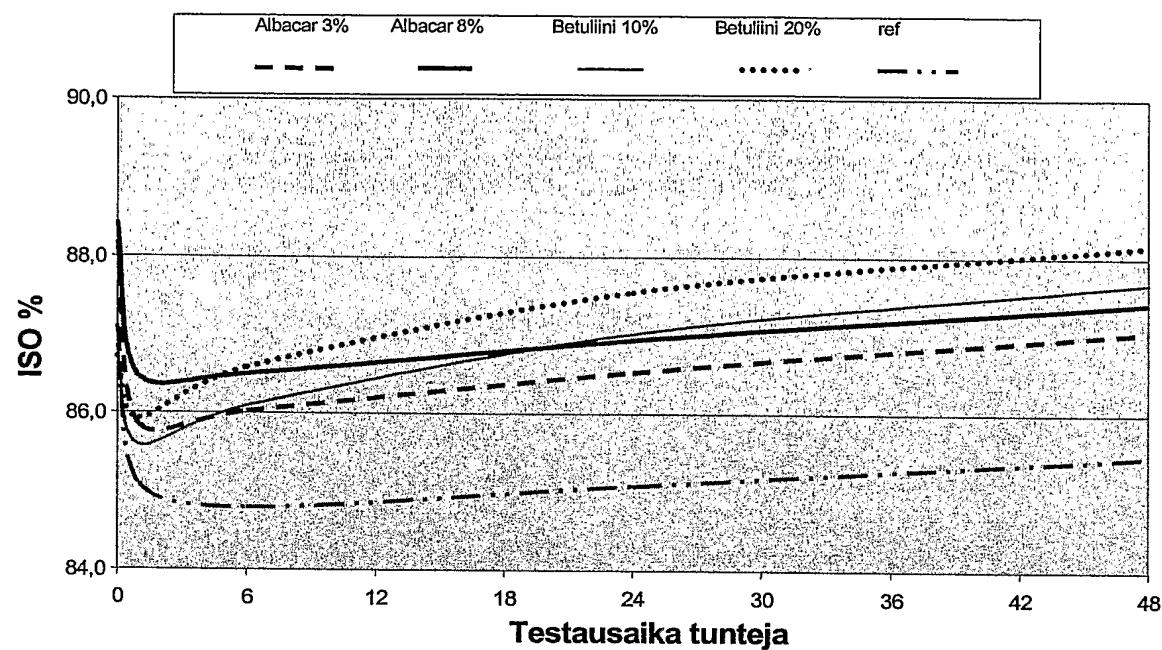


Fig. 3

Absorptiokerroin: 0-48 tuntia

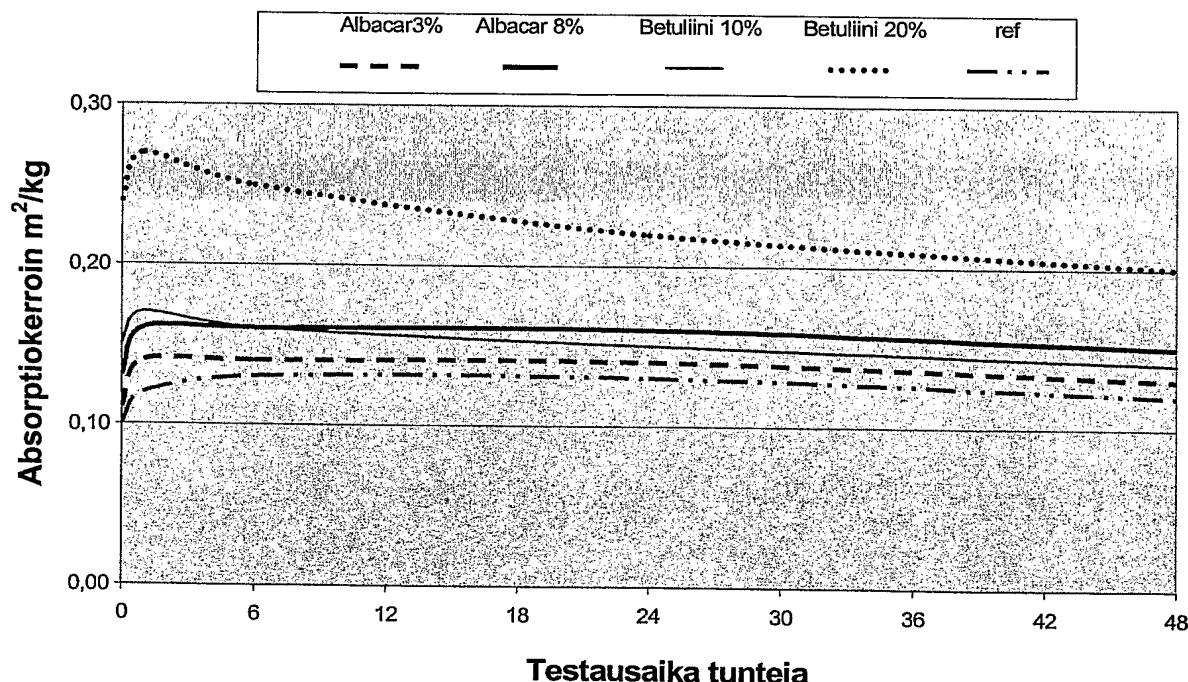


Fig. 4